



四川利尔作物科学有限公司企业标准

Q/915107037866879317 · 37—2021

代替 Q/915107037866879317 · 37-2019

20% 壬菌铜 · 己唑醇微乳剂

2020-12-25 发布

2021-01-05 实施

四川利尔作物科学有限公司 发布



企业标准信息公共服务平台
公开 2021年04月06日 17点56分

企业标准信息公共服务平台
公开 2021年04月06日 17点56分



目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 要求	1
4 试验方法	2
5 检验规则	6
6 标志、标签、使用说明书	7
7 包装、运输、贮存、安全、质量保证期	7
附录 A（资料性附录） 壬菌铜、己唑醇的其它名称、结构式和基本物化参数	8
附录 B（资料性附录） 壬菌铜中阴离子的鉴别试验	10



前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和HG/T 2467.10—2003《农药微乳剂产品标准编写规范》进行编写。

本标准是对 Q/915107037866879317 · 37-2019《20%壬菌铜·己唑醇微乳剂》的修订，修订内容如下：

——进一步规范了企业标准的格式。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由四川利尔作物科学有限公司提出。

本标准由四川利尔作物科学有限公司批准。

本标准由四川利尔作物科学有限公司起草。

本标准主要起草人：白珂珂、谌爱武、殷勇、邱丰。

本标准历次版本发布情况：

——Q/78668793-1 · 37-2015

——Q/915107037866879317 · 37-2016

——Q/915107037866879317 · 37-2019



20% 壬菌铜·己唑醇微乳剂

1 范围

本标准规定了20% 壬菌铜·己唑醇微乳剂的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、使用说明书、包装、运输、贮存、安全、质量保证期。

本标准适用于由符合标准的壬菌铜原药、己唑醇原药为主要原料，添加适宜的助剂和填料加工而成的20% 壬菌铜·己唑醇微乳剂。

注：壬菌铜、己唑醇的其它名称、结构式和基本物化参数参见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 191 包装储运图示标志
- GB/T 1601 农药pH值的测定方法
- GB/T 1603 农药乳液稳定性测定方法
- GB/T 1604 商品农药验收规则
- GB/T 1605 商品农药采样方法
- GB 3796 农药包装通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9969 工业产品使用说明书 总则
- GB 12475 农药贮运销售和使用的防毒规程
- GB/T 19136 农药热贮稳定性测定方法
- GB/T 19137 农药低温稳定性测定方法
- GB 20813 农药产品标签通则
- GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法

3 要求

3.1 外观

稳定的均相液体，无可见的悬浮物和沉淀。

3.2 技术指标

技术指标见表1。



表1 技术指标

项 目	指 标
壬菌铜质量分数, %	16.0 ^{+0.9} _{-0.9}
己唑醇质量分数, %	4.0 ^{+0.4} _{-0.4}
pH值	3.0~7.0
乳液稳定性 (稀释200倍)	合格
持久起泡性 (1min后泡沫量), mL ≤	60
低温稳定性 ^a (0℃±2℃, 1h, 7d)	合格
热贮稳定性 ^a (54℃±2℃, 14d)	合格
^a 为型式检验项目, 每6个月至少检测一次。	

3.3 净含量及允差

每袋: 25.0g±2.3g, 30.0g±2.7g, 40.0g±3.6g, 50.0g±4.5g。

每瓶: 100.0g±4.5g, 200.0g±9.0g, 250.0g±9.0g, 500.0g±15g, 1000.0g±15g。

每桶: 25.0Kg±0.25Kg, 50.0Kg±0.5Kg。其

他规格按合同要求进行, 平均偏差应大于等于零。

4 试验方法

安全提示: 使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施, 并保证符合国家有关法规的规定。

4.1 外观

目测。

4.2 技术指标

4.2.1 壬菌铜质量分数

4.2.1.1 鉴别实验

(1) 壬菌铜中铜离子的鉴别试验

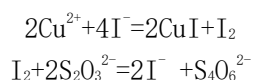
阴阳离子鉴别法。称取 0.5g 试样置于 100mL 离心管中, 加入无水乙醇摇至样品分散均匀后, 加入十二烷基硫酸钠水溶液, 摇匀。在溶液中加入 1mol/L 氨水溶液, 生成蓝色沉淀, 继续滴加氨水溶液, 沉淀溶解为深蓝色溶液, 证明试样中含 Cu²⁺。

(2) 壬菌铜中阴离子鉴别试验 (具体方法见附录 B)

在相同的色谱操作条件下, 试样溶液中的某色谱峰的保留时间与标样溶液壬基酚磺酸 (壬菌铜解络后产物) 色谱峰的保留时间相对应, 其相对差值应在1.5%以内。

4.2.1.2 方法提要

在酸性溶液中, 铜离子与过量的碘化钾作用, 生成碘化亚铜沉淀, 同时析出等量的碘, 析出的碘以淀粉为指示剂, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 其反应式如下:



4.2.1.3 试剂和溶液

盐酸：分析纯，配制 1:1 (V:V) 溶液；

硫代硫酸钠标准滴定溶液： $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{mol/L}$ ，按 GB/T 601 中规定方法配制；

无水乙醇：分析纯；

碘化钾：分析纯，配制 200g/L 溶液；

可溶性淀粉：分析纯，配制 5g/L 溶液；

十二烷基硫酸钠：分析纯，配制 5g/L 溶液。

4.2.1.4 仪器

棕色滴定管：50mL；

碘量瓶：250mL。

4.2.1.5 测定步骤

(1) 测试试验

称取约 1.0g 试样（精确至 0.0002g）置于碘量瓶中，加入 10mL 无水乙醇摇至样品分散均匀后，加入 30mL 十二烷基硫酸钠水溶液，摇匀，加入 4—5 滴盐酸溶液摇匀，溶液呈兰绿色。再加入 5mL 碘化钾水溶液，迅速用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入约 1mL 淀粉指示液，继续滴至紫色消失为终点，同时做空白试验。

(2) 空白试验

称取约 1.0g 试样（精确至 0.0002g）置于碘量瓶中，加入 10mL 无水乙醇摇至样品分散均匀后，加入 30mL 十二烷基硫酸钠水溶液，摇匀，加入 4—5 滴盐酸溶液摇匀，溶液呈绿色。加入 1mL 淀粉指示液，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝紫色消失为终点。

4.2.1.6 计算

试样中壬菌铜质量分数 X_2 (%) 按式 (2) 计算：

$$X_2 = \frac{C(V_1 - V_0) \times 662.37}{1000m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V_0 —空白消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

V_1 —样品消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

C —硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

m —试样的质量，g；

662.37—与 1.00mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液相当的壬菌铜的质量，g；

4.2.1.7 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于 2.0%，取其算数平均值作为测定结果。

4.2.2 己唑醇质量分数



4.2.2.1 鉴别试验

鉴别试验与己唑醇质量分数测定同时进行。在相同的色谱操作条件下，试样溶液的色谱峰与己唑醇标准溶液的色谱峰的保留时间相对映，其相对差值应在1.5%以内。

4.2.2.2 方法提要

试样用乙腈溶解，以乙腈+水溶液作流动相，使用以BDS 填充物为填料的不锈钢柱和紫外检测器，对试样中己唑醇进行液相色谱分离，采用外标法定量。

4.2.2.3 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；

水：高纯水；

己唑醇标样：已知质量分数 $\geq 98.0\%$ 。

4.2.2.4 仪器

高效液相色谱仪：具可变波长紫外检测器；

色谱数据处理工作站；

色谱柱：250mm $\times$ 4.6mm(i d)不锈钢柱，内装 Hypersil BDS C18 5 μ m 填充物（或具等效效果的色谱柱）；

过滤器：具 0.45 μ m 孔径砂心漏斗。

4.2.2.5 液相色谱操作条件

样品溶剂：乙腈；

流动相：乙腈：水=68：32（V：V）；

柱温：室温；

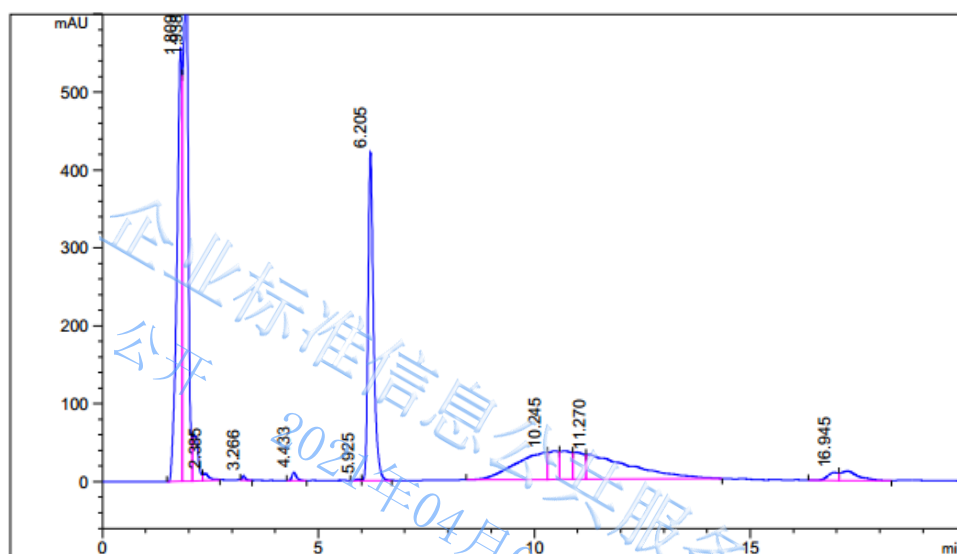
检测波长：230 nm；

流速：1.0 mL/min；

进样体积：5 μ L；

保留时间：己唑醇约 6.2min。

上述操作参数是典型的，可根据不同仪器特点，对给定的操作参数做适当调整以期获得最佳效果。典型的 20% 壬菌铜·己唑醇微乳剂中己唑醇液相色谱图见图 1。



图中 6.205min—己唑醇

图1 20% 壬菌铜·己唑醇微乳剂中己唑醇液相色谱图

4.2.2.6 测定步骤

4.2.2.6.1 标样溶液

准确称取己唑醇标样0.05g（精确至0.0002g），置于50mL容量瓶中，用乙腈溶解并稀释至刻度，摇匀备用。

4.2.2.6.2 试样溶液

称取样品1.25g（精确至0.0002g）的试样，置于50mL的容量瓶中，用乙腈溶解并稀释至刻度，摇匀后经微孔过滤膜过滤，收集滤液，待测。

4.2.2.6.3 测定

在上述液相色谱条件下，待仪器基线平直后，连续注入数针标样溶液，计算各针相对应的响应值重复性，待相邻两针的相对响应值之差小于1.5%，按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

4.2.2.7 计算

试样中己唑醇的质量分数 X_3 （%）按式（3）计算，：

$$X_3 = \frac{A_2 \cdot m_s \cdot p}{A_1 \cdot m_x} \quad (3)$$

式中：

A_1 —标样中己唑醇峰面积的平均值；

A_2 —试样中己唑醇峰面积的平均值；

m_s —标样中己唑醇的质量，g；

m_x —试样质量，g；

p —标样中己唑醇的质量分数，%。



4.2.2.8 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于2.0%，取其算数平均值作为测定结果。

4.2.3 pH 值

按GB/T 1601中规定方法进行。

4.2.4 乳液稳定性

试样用标准硬水稀释200倍，按GB/T 1603规定方法进行。量筒中浮油（膏）和沉淀的体积不超过0.3mL为合格。

4.2.5 透明温度范围

取10mL样品于装有温度计的25mL试管中，用搅拌棒上下搅动，将试管置于冰水浴上，控制温度保持0℃，观察样品是否出现浑浊，再将试管置于水浴中，以2℃/min的速度慢慢加温至50℃，记录观察样品是否出现浑浊。0℃～50℃范围内不出现浑浊为合格。

4.2.6 低温稳定性

按GB/T 19137中2.1规定方法进行。析出物体积不超过0.3mL为合格。

4.2.7 热贮稳定性

按GB/T 19136中“液体制剂”进行。热贮试验后壬菌铜和己唑醇质量分数不低于热贮前质量分数的95%，pH、乳液稳定性仍应符合标准要求。

4.3 净含量

采用分度值能满足净含量及允差测量要求的计量器具测定。

5 检验规则

检验分出厂检验和型式检验。

5.1 出厂检验

5.1.1 产品须经公司质检部门逐批检验合格，并附合格证后，方可出厂。

5.1.2 出厂检验项目

外观、壬菌铜质量分数、己唑醇质量分数、pH值、乳液稳定性、透明温度范围、净含量。

5.1.3 组批和抽样

5.1.3.1 组批

以同一批原料、同一配方、同一工艺生产的产品为一检验批次，最大批量不得超过20000L。

5.1.3.2 抽样

按照 GB/T 1605 规定进行，最终抽样量应不少于 250mL。净含量检验抽样量 20 袋（或瓶）



5.1.4 判定规则

所检项目全部合格，判该批产品合格。若有不合格项，允许返工后进行复检。复检仍有不合格项，判该批产品不合格。

5.2 型式检验

5.2.1 产品生产正常时，每半年进行一次型式检验。若有下列情况之一时，亦应进行型式检验。

- a) 产品定型时；
- b) 当原料来源或工艺条件有较大改变，可能影响产品质量时；
- c) 停产6个月以上，重新恢复生产时；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
- e) 国家质量监督部门提出要求时。

5.2.2 抽样

从出厂检验的合格品中随机抽取500mL作为型式检验的样品。

5.2.3 判定规则

所检项目全部合格，判定该批产品合格。若有不合格项，可自出厂检验合格产品中两倍量抽样进行复检，若仍有不合格项，则判该批产品不合格。

5.3 极限数值的处理

采用GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定进行。

6 标志、标签、使用说明书

6.1 标志、标签

按照GB 3796和GB 20813规定执行，“怕雨”等图示标志应符合GB/T 191的规定。

6.2 使用说明书

按GB/T 9969中有关规定执行。

7 包装、运输、贮存、安全、质量保证期

7.1 包装

产品包装：铝箔袋、聚酯瓶，也可按合同规定包装。

销售包装：瓦楞纸箱、铝塑箱。

7.2 运输

运输过程中，保持干燥、通风，防雨、防压、防晒，严防包装破损，不得与易燃易爆品混放，不得靠近火源。

7.3 贮存



本产品应贮存在通风、干燥的库房内，不得与食物、种子、饲料等混放，避免与皮肤、眼睛接触，防止由口鼻吸入。箱堆放高度不得超过6层，桶堆放高度不得超过4层。

7.4 安全

本品在使用说明书或包装容器上，应注明毒性等级及使用中有关安全、使用注意事项；并执行GB 12475的相关要求。

7.5 质量保证期

在本标准规定的贮运条件下，从生产之日起两年内，20% 壬菌铜·己唑醇微乳剂各项指标应符合本标准的要求。

附 录 A

（资料性附录）

壬菌铜、己唑醇的其它名称、结构式和基本物化参数

本产品的有效成分为壬菌铜、己唑醇的通用名称、其它名称、化学名称、结构式、实验式及其它物理化学参数如下：

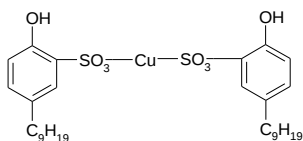
a) 壬菌铜

ISO 通用名称：cuppric nonylphenol sulfonate

化学名称：对-壬基苯酚硫酸铜



结构式:



实验式: $C_{30}H_{46}O_8S_2Cu$

相对分子质量: 662.37

沸点: 65℃

闪点: 37℃

溶解度: 溶于乙醇、丙酮、微溶于水, 不易燃, 不易爆

生物活性: 杀菌剂

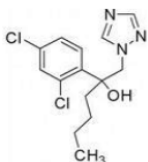
稳定性: 在酸性介质中稳定。

b) 己唑醇

ISO通用名称: hexaconazole

化学名称: (RS)-2-(2,4-二氯苯基)-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-己-2-醇

结构式:



实验式: $C_{14}H_{17}Cl_2N_3O$

相对分子质量: 314.02

生物活性: 杀菌剂

熔点: 110-112℃

溶解性 (20℃): 水 0.018mg/L、甲醇246g/L、丙酮164g/L、甲苯59g/L、己烷0.8g/L

稳定性: 室温 (40℃以下) 至少9个月内不分解, 酸、碱性 (pH5、7-9) 水溶液中30天内稳定。pH7.0水溶液中紫外线照射下10天内稳定。



附 录 B
(资料性附录)
壬菌铜中阴离子的鉴别试验

B.1 方法概要

在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中壬基酚磺酸钠的保留时间,其相对差值应在1.5%以内。

B.2 试剂和溶液

乙腈: 色谱纯;
水: 高纯水;
冰乙酸: 分析纯;
十二烷基硫酸钠(K_{12}): 分析纯;
硫化钠: 分析纯;
甲酸: 色谱纯;
壬基酚磺酸钠标样: 纯度92.0%。

B.3 仪器

高效液相色谱仪: 具可变波长紫外检测器;
色谱数据处理工作站;
色谱柱: 150mm×4.6mm(i.d) 不锈钢柱, 内装 Agilent XDB C8 5 μ m 填充物(或具等效效果的色谱柱);
进样器: 100 μ L。

B.4 色谱操作条件

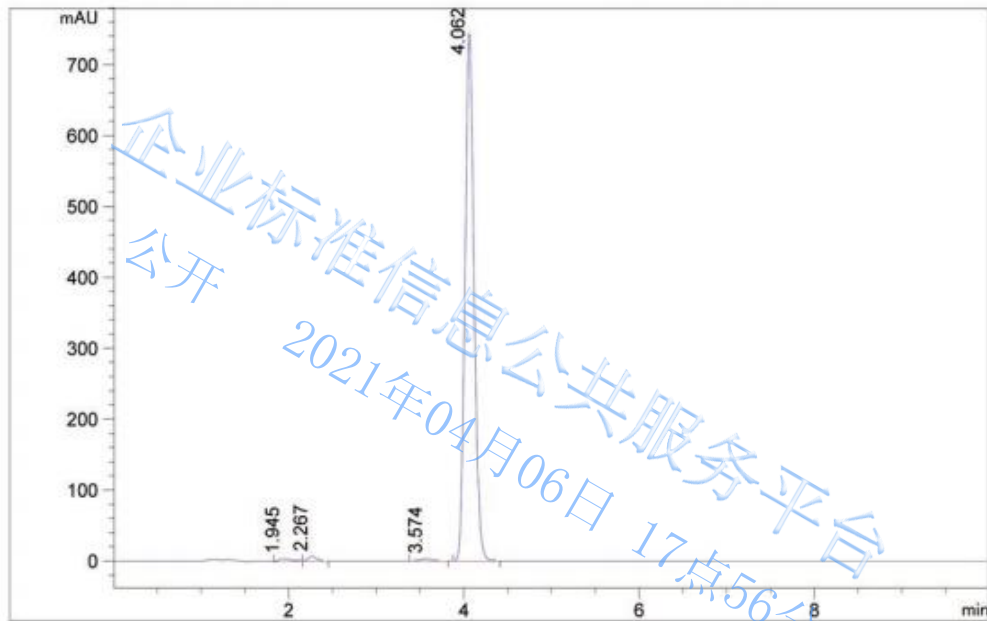
样品溶剂: 甲醇;
梯度洗脱:

时间 (min)	1% K_{12} 水溶液, 冰乙酸调 pH 至 7.0 (%)	乙腈 (%)
0	80	20
8	80	20
15	5	95

柱温: 30℃±2℃;
检测波长: 220nm;
流速: 1.0 mL/min;
进样体积: 5 μ L;
平衡时间: 5min;
保留时间: 壬基酚磺酸钠约4.0min。

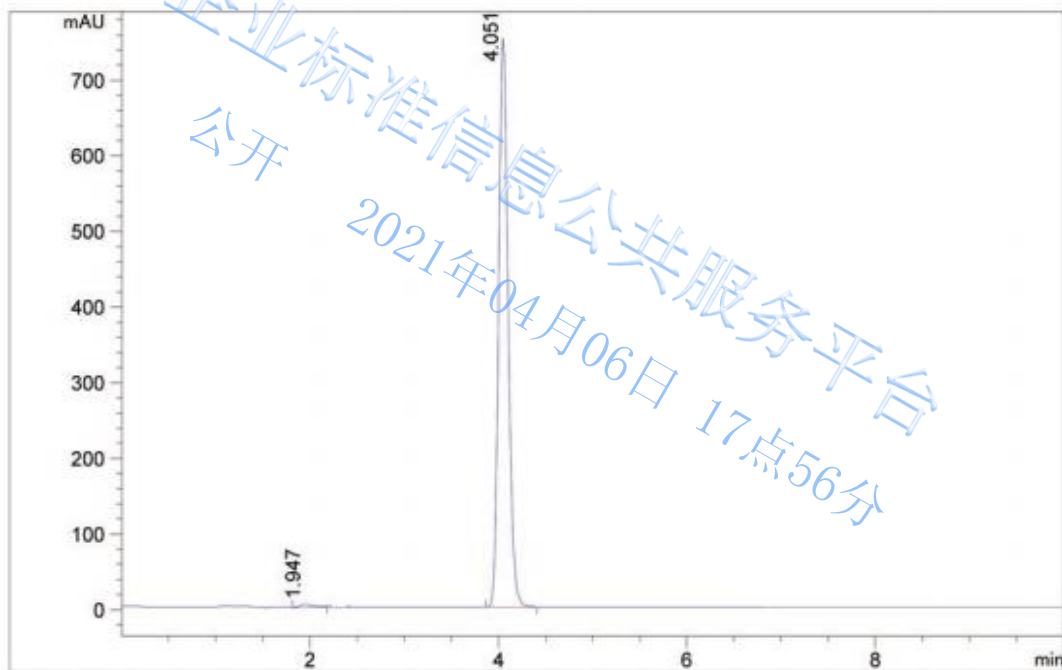


上述操作参数是典型的,可根据不同仪器特点,对给定的操作参数做适当调整以期获得最佳效果。典型的20% 壬菌铜·己唑醇微乳剂中壬菌铜解络后产物壬基酚磺酸的液相色谱图及标样图见图2、3。



图中 4.062min-壬基酚磺酸钠

图 2 20%壬菌铜·己唑醇微乳剂中壬菌铜解络后的产物壬基酚磺酸钠的液相色谱图



图中 4.051min-壬基酚磺酸钠

图 3 壬基酚磺酸钠标样液相色谱图

B.5 测定步骤



(1) 标样溶液

准确称取壬基酚磺酸钠标样 0.03g (精确至 0.0002g) 于 50mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀备用。

(2) 试样溶液

称取试样 0.40g 和 0.5g 硫化钠 (精确至 0.0002g) 于 50mL 锥形瓶中, 准确加 40mL 甲醇和 10mL 0.1% 甲酸水溶液, 混匀后静置 1h, 摇匀后经微孔过滤膜过滤, 收集滤液, 待测。

(3) 测定

在上述液相色谱条件下, 待仪器基线平直后, 连续注入数针标样溶液, 计算各针相对应的响应值, 试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液中壬基酚磺酸钠的保留时间, 其相对差值应在 1.5% 以内。